

DESEMPENHO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO NA OBTENÇÃO DE ÓLEOS LUBRIFICANTES

Aloísio Euclides Orlando Junior¹, Eliôni M^a de Arruda Nicolaiewsky¹, Vitor Rolando Ruiz Ahón¹,
Lílian Carmen Medina²

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, Centro de Tecnologia,
Bloco E, Sala 207, Ilha do Governador, Rio de Janeiro, Brasil, CEP 21949-900,
aloisioeuclides@yahoo.com.br

² CENPES/PETROBRAS, Cidade Universitária, Q.7, Ilha do Governador, Rio de Janeiro,
Brasil, CEP 21949-900, lmedina@cenpes.petrobras.com.br

Resumo – Este trabalho visa a determinação das condições ótimas de operação de uma coluna de destilação, em escala laboratorial, contendo recheio estruturado corrugado (*Sulzer DX*) para obtenção de óleos lubrificantes básicos, via destilação de cargas pesadas, através da rota de hidrorrefino que apresenta vantagens em relação à rota convencional de extração por solvente. A principal vantagem é a versatilidade em termos de carga, podendo processar cortes pesados, como os originários do petróleo Cabiúnas, e gerando, também, combustíveis com alto valor agregado. Para tal, foram realizadas simulações de uma coluna de destilação, utilizando o software PRO II, um simulador de processos comercial. As simulações tinham como objetivo determinar as melhores condições operacionais, em termos de pressão de operação, temperatura da carga, vazão de produto de fundo e razão de refluxo, tendo em vista a melhor separação dos óleos lubrificantes – neutro médio no topo e o *bright stock*, no fundo da coluna. A qualidade dos produtos da simulação foi avaliada pela curva de destilação simulada (ASTM D2887) fornecida pelo Laboratório de Avaliação de Petróleos do CENPES. Através das propriedades físico-químicas dos produtos de topo e de fundo da melhor simulação, foi estimado o desempenho de separação da coluna, calculando o HETP do recheio.

Palavras-Chave: Coluna de Destilação; Simulação; Recheio Estruturado; Óleos Lubrificantes.

Abstract – The present work aims to determine the best operating conditions of a distillation column, in laboratory scale, containing corrugated structured packings (*Sulzer DX*), in order to obtain basic lubricating oils, by distillation of heavy feedstocks, by the hydrocracking route, which presents great advantages if compared to the traditional solvent extraction route. The main advantage is in one hand the versatility toward feedstocks, being able to process very heavy cuts, like the ones originated from Cabiúnas crude oil, and also, producing good quality fuels. In order to accomplish those objectives, several simulation procedures have been performed on a commercial software named PRO II. The simulation goals were to determine the best operating conditions, in terms of column pressure, feedstock temperature, bottoms flowrate and reflux ratio, aiming for an enhanced base lube oils separation – neutral medium at the top and bright stock from the bottom. The quality of the products obtained from the simulations was evaluated by curves ASTM D2887, supplied by Crudes Characterization Laboratory of CENPES/PETROBRAS. By the physical-chemistry properties of top and bottom products from the best simulation, column separation performance was estimated by calculating the packing's HETP.

Keywords: Distillation Column, Simulation, Structured Packing, Lubricant Oils.

1. Introdução

A tecnologia de óleos básicos passou por muitas fases na sua evolução. Na primeira fase, gordura animal era utilizada como lubrificante. Por volta da metade do século XIX, surgiram os primeiros óleos à base de petróleo. No entanto, não foram bem aceitos como lubrificantes, porque não funcionavam tão bem quanto a gordura animal (Kramer et al., 2001).

No início do século passado, fabricantes de óleos lubrificantes iniciaram o processamento de óleos básicos, de modo a melhorar o seu desempenho como lubrificantes. Nessa época o "processamento" dos óleos básicos constava de três processos principais: tratamento com argila, tratamento com ácido sulfúrico concentrado e tratamento com SO₂. Entretanto, havia geração de grande passivo ambiental e de resíduo altamente tóxico.

Por volta de 1930, o processamento de óleos lubrificantes por extração com solvente tornou-se uma tecnologia viável e mais segura, tendo como objetivo melhorar a qualidade e o desempenho dos óleos básicos. Nesse processo, o solvente mais utilizado é o furfural que pode ser reciclado. Os lubrificantes processados pela rota solvente são comumente denominados de óleo básicos do Grupo I e são caracterizados como aqueles que contêm menos do que 90 % saturados (> 10 % aromáticos) e mais do que 300 ppm de enxofre (Kramer et al., 2001).

No Brasil, a rota atual de produção de óleos básicos lubrificantes é a Rota Solvente (Facina, 2000), que tem o inconveniente de permitir processar apenas petróleos leves, como o baiano e o árabe leve. Dessa forma, surge a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias nas quais o nosso petróleo, como o Cabiúnas, oriundo da Bacia de Campos, possa ser usado, já que o petróleo baiano começa a se tornar escasso e o preço do árabe leve flutua bastante.

O presente trabalho faz parte de um CTPETRO concebido pela parceria da Escola de Química junto ao CENPES/PETROBRAS, denominado OTIMDEST e é uma parte da rota de hidrorrefino – destilação a vácuo, tendo como objetivo a simulação de uma coluna de destilação a fim de estudar e aprimorar o fracionamento de óleos lubrificantes. Para atingir os objetivos, realizou-se um planejamento extenso de simulações, usando o software comercial PROII[®], disponível na Escola de Química, de modo a determinar as melhores condições operacionais de uma coluna de destilação com diâmetro nominal de 40 mm e 2 m de altura, contendo recheio estruturado corrugado (Sulzer DX) e operando a alto vácuo. Determinadas as melhores condições operacionais, foi feita uma avaliação do desempenho da coluna de destilação, através de correlações encontradas na literatura, através do conceito de HETP (*Height Equivalent to Theoretical Plate*). Esse tipo de informação é de extrema importância para o projeto e/ou revamps de colunas de destilação para produção de óleos básicos lubrificantes.

2. Simulação de Coluna de Destilação

Para simulação da coluna de destilação com vistas à obtenção de óleos lubrificantes, como já foi mencionado, foi utilizado o simulador comercial denominado PRO II[®]. Este simulador pode ser usado tanto para o projeto quanto para simulações de colunas de destilação, compressores, reatores, trocadores de calor, misturadores, etc.

A simulação visa a separação de uma mistura de óleos básicos lubrificantes, neutro médio (NM) e *bright stock* (BS), provenientes da REDUC – Refinaria Duque de Caxias, na proporção 48% de NM e o resto de BS.

Para dar início à simulação, faz-se necessária a curva de destilação da carga, neste caso, a curva ASTM D2887 (Destilação Simulada), que foi fornecida pelo Laboratório de Avaliação de Petróleo do CENPES/PETROBRAS e das curvas de Destilação Simulada (DS) dos produtos especificados, NM e BS para fins de comparação com os resultados de simulação que são função das variáveis de operação escolhidas para otimização da coluna.

Assim, o processo de simulação constitui-se de algumas fases:

- Entrada de dados;
- Realização da simulação, escolhendo as variáveis operacionais pertinentes e obtendo, assim, as curvas de destilação dos produtos de topo e fundo da coluna;
- Plotagem dessas curvas e comparando-as às curvas dos produtos especificados;
- Geração dos desvios percentuais entre os resultados de simulação e as curvas dos produtos especificados;
- Escolha da simulação que apresente o menor desvio.

2.1. Dados de Entrada

Para realização das simulações da coluna de destilação, foi necessário, inicialmente, definir alguns parâmetros além do tipo de modelo termodinâmico que seria utilizado, para os cálculos de equilíbrio de fases, entalpia e entropia. Foi escolhido, assim, o modelo de SRK (Soave-Redlich-Kwong), que fornece bons resultados na descrição do comportamento de misturas de hidrocarbonetos.

Após algumas simulações iniciais, estabeleceu-se que a coluna de destilação possuiria um condensador total e um refeedor parcial e dezesseis pratos teóricos. Foi estabelecido também que o prato de alimentação seria o décimo.

A partir dos dados da curva de DS e da densidade da carga, foram obtidos os pseudocomponentes e, conseqüentemente, suas propriedades críticas e composição, ao longo da coluna e nos produtos de topo e fundo, após a simulação.

A queda de pressão por prato ao longo da coluna foi definida como 0,01 mm Hg, assim como, as temperaturas do condensador e refeedor, que foram estimadas em 280 °C e 330 °C, respectivamente.

2.2. Planejamento das Variáveis Operacionais

Dentre as variáveis de projeto, escolheu-se a pressão de operação da coluna (P), a temperatura de entrada da carga (T_F), a razão de refluxo (RR) e a vazão de produto de fundo (B) para serem as variáveis de otimização da coluna. A Tabela 1 mostra o planejamento onde foram variados esses quatro parâmetros, totalizando 162 simulações.

Tabela 1. Planejamento das variáveis de projeto nas simulações

P (mm Hg)	T_F (°C)	B (L/h)	RR
10	250	0,6	0,5
			1,0
15	275	0,7	2,0
			3,0
20	300	0,8	4,0
			5,0

2.3. Resultados e Discussão

Com base na variação dos parâmetros operacionais citados anteriormente (P, T_F , RR e B) foram realizadas as 162 simulações no PROII®, tendo como resultados as curvas de DS dos produtos de topo e fundo. Esses resultados foram comparados às curvas experimentais de Destilação Simulada (DS) do NM (produto de topo) e do BS (produto de fundo), gerando os gráficos.

Adicionalmente, foram obtidos os desvios das simulações para a produção de BS e de NM, a fim de se determinarem as condições operacionais simuladas mais próximas das condições do processo. Os cálculos desses desvios foram realizados, para cada fração mássica destilada, através da Equação 1:

$$\text{Desvio Relativo (\%)} = \frac{\text{Temperatura de resultado de simulação} - \text{Temperatura experimental}}{\text{Temperatura experimental}} \times 100 \quad (1)$$

Após a geração dos desvios, e observando a superposição das curvas de DS em gráfico, foram selecionados os melhores casos, de acordo a Tabela 2.

Tabela 2. Tabela casos com menores desvios e cargas térmicas

Caso	P (mm Hg)	T (°C)	B (l/h)	RR	Condensador (W)	Refrervedor (W)	Desvio % NM	Desvio % BS
1	10	300	0,6	0,5	42	51	7,1593	3,6948
2			0,7	0,5	32	37	8,7846	4,2104
3	15		0,6	0,5	41	63	7,1593	3,6948
4	20	275	0,7	0,5	30	75	8,7830	4,2104
5		300	0,6	0,5	40	70	7,1591	3,6948

É visível que o caso que apresenta o menor valor de carga térmica de refrervedor e umas das menores cargas térmicas do condensador é o. 2, pois possui a menor pressão de operação, apresenta a maior temperatura de alimentação, o que facilita a vaporização da carga, aliviando a carga térmica do refrervedor. Apresenta também a maior vazão de produto de fundo, justificando a baixa carga térmica no condensador, já que menor quantidade de vapor retorna para coluna e para o mesmo. O caso 2 apresenta também a menor razão de refluxo, o que também favorece uma menor carga térmica para o refrervedor, pois menos líquido retorna para a coluna.

Em contrapartida, o caso 4 é o de maior carga térmica do refrervedor, pois sua pressão de operação é a maior e a temperatura de alimentação da carga é a menor, fazendo com que a fração vaporização da carga seja menor do que a do caso 2, e por isso, possui a menor carga térmica do condensador, uma menor quantidade de vapor é gerada nesse caso, exigindo uma menor carga térmica na condensação do produto de topo.

Os outros casos possuem cargas térmicas intermediárias cujos comportamentos também podem ser explicados pelas razões mencionadas acima.

Depois de confirmada a consistência dos resultados da simulação, pode-se agora escolher o melhor caso. O primeiro critério será a qualidade dos produtos gerados e o segundo, a carga térmica do refrervedor, pois segundo Perlingeiro (2004), o custo unitário do vapor (0,022 \$/Kg) é vinte vezes maior do que o da água de refrigeração (0,00011 \$/Kg). Desse modo, o caso 1 se apresenta como aquele que melhor concilia os critérios acima, já que possui os menores desvios em relação ao BS e NM, excluindo-se os casos 2 e 4; possuindo também a menor carga térmica de refrervedor, sendo melhor, portanto, que os casos 3 e 5.

Em seguida, serão apresentados os gráficos dos casos 1 e 2, mostrando o comportamento típico das curvas ASTM D2887 geradas para topo e fundo nas simulações. Nessas figuras, as linhas finas são os resultados gerados pelo PRO II e os dados experimentais são identificados por linhas grossas.

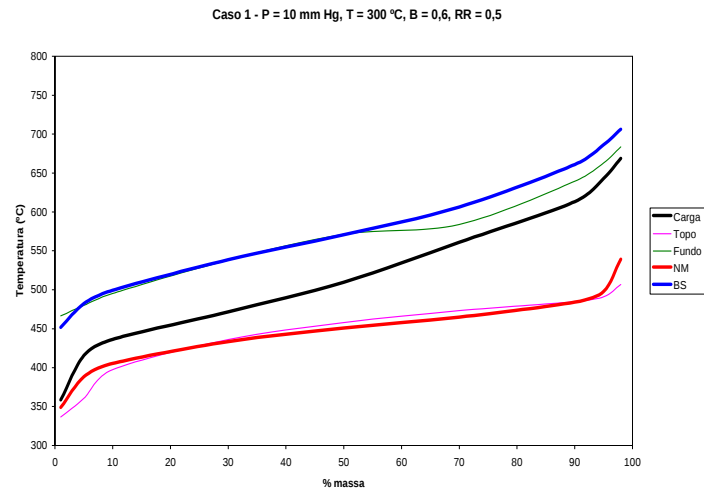


Figura 1. Resultado típico das simulações para desvios mínimos – caso 1

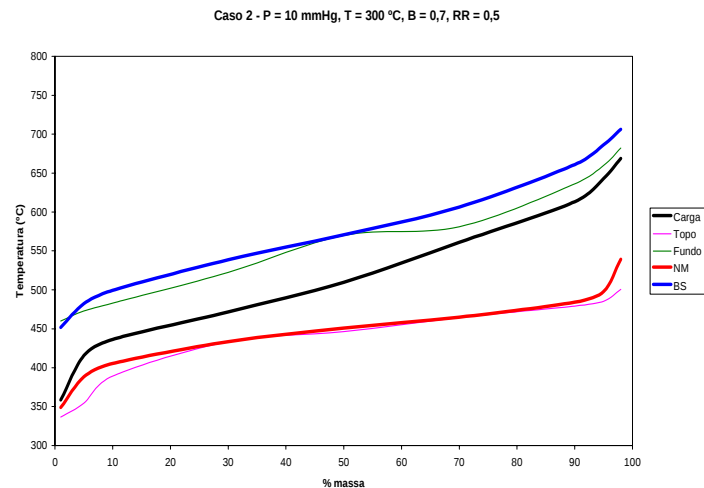


Figura 2. Resultado típico das simulações para desvios mínimos – caso 2

É possível observar nas Figuras 1 e 2 um desvio nas extremidades das curvas geradas na simulação, em relação à curva de destilação simulada do NM. Esse fato pode ser explicado pela dificuldade do modelo termodinâmico do *software* em descrever a separação no início e no fim da destilação, já que esses modelos são aplicados para certas faixas de temperatura e pressão.

Outro fator crítico e comum a todas simulações que possuem B = 0,6 l/h é um outro desvio que ocorre na curva de produto de fundo em relação à curva do BS, a partir de 50 % de massa destilada. Já quando B = 0,7 l/h, os resultados de simulação para o fundo se distanciam ainda mais com relação aos resultados experimentais (Figura 2), o que se deve novamente à dificuldade do modelo em descrever a separação a partir de 550 °C.

Entretanto, quando se compara a magnitude dos desvios do topo e do fundo, vemos que os do produto de topo são menores, indicando que o modelo termodinâmico assumido nas simulações descreve com melhor exatidão a separação de produtos leves em relação aos pesados.

3. Análise de Desempenho de Coluna de Destilação

Primeiramente, no projeto dos equipamentos de separação, os dispositivos de contato líquido-vapor mais largamente utilizados eram os pratos e o cálculo do número de estágios ideais foi rapidamente desenvolvido, juntamente com o conceito de eficiência do prato.

Nas torres recheadas, a eficiência de transferência de massa vincula-se ao contato contínuo no recheio em contracorrente e às taxas de transferência de massa e energia entre as fases líquida e vapor. A sistemática mais utilizada, ainda hoje, para o cálculo da altura de uma torre de destilação recheada é a do conceito de HETP (*Height Equivalent to Theoretical Plate*) que é definida através da Equação 2.

$$Z = (\text{HETP}) (N) \quad (2)$$

onde Z é a altura de leito necessária para se obter a separação equivalente aos N estágios teóricos. Desse modo, avaliando-se adequadamente o número teórico de estágios através de programas rigorosos, ou mesmo pelo método aproximado para a destilação de misturas binárias de McCabe-Thiele, chega-se à altura de leito recheado simplesmente através de sua multiplicação pelo HETP do recheio. Uma torre recheada é, na realidade, um equipamento de contato contínuo, de modo que a modelagem é mais representativa se for feita por meio de balanços de massa e de energia no elemento diferencial de recheio. Tal fato fica evidenciado através da dificuldade de se obter uma correlação generalizada para o HETP. A aplicação de HETP em situações específicas, no entanto, leva a resultados confiáveis e, em muitas situações, é a única sistemática possível.

Lockett (1998) propôs a equação 3 para o cálculo do HETP de recheios estruturados. O método se inspirou na correlação de Bravo, Rocha e Fair (1996) para desenvolver uma relação empírica entre o HETP e a área superficial do recheio, operando com 80 % da condição de inundação.

$$\text{HETP} = \frac{[4,82 (\rho_L - \rho_G)^{0,5} \mu_r^{-0,06}]}{a_p \cdot \left(1 + 0,78 \cdot \exp(0,00058 a_p) \cdot \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,25} \right)^2} \quad (3)$$

onde:

a_p – Área superficial específica do recheio em m^2/m^3 ;

ρ_L – Densidade da fase líquida (Kg/m^3);

ρ_G – Densidade da fase gasosa (Kg/m^3);

μ_r – Relação entre as viscosidades do líquido na temperatura do leito e da água na temperatura de referência de 20 °C.

É possível fazer uma estimativa do HETP do recheio com os dados da melhor simulação (caso 1). De acordo com a correlação de Lockett, para se determinar o HETP é necessário conhecer a área superficial específica do recheio (Sulzer DX), as densidades da fase líquida (no fundo) e gasosa (no topo), e a viscosidade da fase líquida. A Tabela 3 mostra todos esses dados.

Tabela 3. Dados Necessários para o Cálculo de HETP pela Correlação de Lockett (1998)

Área superficial específica (a_p)	900 m^2/m^3
Densidade do líquido	700 Kg/m^3
Densidade do vapor	0,14 Kg/m^3
Viscosidade relativa	1,5

Assim, calculando-se pela Equação 3: $\text{HETP} = 0,1 \text{ m}$

O resultado de HETP pela correlação de Lockett (1998) expressa a alta eficiência do recheio DX, confirmando a faixa de HETP encontrada nos catálogos de recheios da Sulzer que varia entre 0,03 e 0,1 m, dependendo do *F-factor* da fase vapor.

Uma outra maneira de se estimar o HETP do referido recheio seria utilizando-se a equação 2, em que se conhece a altura real de recheio da coluna (2 metros) e o número de estágios teóricos utilizados nas simulações. O resultado é $\text{HETP} = 0,125 \text{ m}$, mesma ordem de grandeza do obtido pela correlação de Lockett (1998).

4. Conclusão

Através de simulações com o software comercial PROII®, foram determinadas as condições operacionais ótimas operacionais da coluna, em escala laboratorial, que foi projetada e construída para destilar cargas pesadas, oriundas do petróleo Cabiúnas, a fim de se obter óleos lubrificantes básicos.

A coluna que se encontra em fase final de instalação, opera continuamente em alto vácuo, a fim de se obter o neutro médio no topo e o *bright stock* no fundo.

Com os resultados obtidos nas simulação e deverá operar o desempenho do recheio Sulzer DX existente na coluna foi avaliado através do conceito do HETP, usando-se a correlação proposta por Lockett (1998), tendo sido obtido resultado bastante compatível com os fornecidos pelo fabricante.

Em um futuro próximo, o desempenho do recheio deverá fazer uso dos resultados dos testes experimentais e análises dos produtos obtidos.

5. Agradecimentos

Ao apoio financeiro da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH 13– ANP/MCT.

Ao Laboratório de Avaliação de Petróleos do CENPES/PETROBRAS pela concessão das curvas de Destilação Simulada (ASTM D2887) dos óleos básicos lubrificantes utilizados neste trabalho.

8. Referências

- CALDAS, J. N., LACERDA, A. I., VELOSO, E., PASCHOL, L. C. M. *Internos de Torres: Pratos e Recheios*. Ed. UERJ, 2003.
- FACINA, T. Usando óleo Nacional, *Brasil Energia*, 241, 39-41, 2000.
- FERREIRA, A. B. S. B. Simulação de Coluna de Destilação para Obtenção de Óleos Lubrificantes – Rota de Hidrorrefino. *Projeto Final de Curso*, Engenharia Química, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.
- LOCKETT, M. J. Easily Predict Structured-Packing HETP. *Chemical Engineering Progress*, janeiro de 1998.
- KISTER, H. Z. *Distillation Design*. McGraw-Hill, 1990.
- KRAMER, D.C., LOK, B.K., KRUG, R.R. The Evolution of base oil technology, *Turbine Lubrication in the 21st Century*, 2001.
- PERLINGEIRO, C. A. G. *Apostila de Engenharia de Processos*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
- QUITANILHA, L. F. N. Estimação de Propriedades Termodinâmicas e de Transporte de Óleos Lubrificantes. *Projeto Final de Curso*, Engenharia Química, Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 2003.
- ROCHA, J. A., BRAVO, J. L., FAIR, J. R. Distillation Columns Containing Structured Packings: A Comprehensive Model for Their Performance. 2. Mass-Transfer Model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996